

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° d publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 772 777

②1 N° d'enregistrement national : 97 16321

102a

⑤1 Int Cl⁶ : C 09 D 4/02, C 09 D 143/04, 7/12, C 08 F 2/46 //
C 03 C 17/30

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.12.97.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : CLARIANT CHIMIE SA Societe ano-
nyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JACQUINOT ERIC et ERANIAN *common*
ARMAND. *inventor*

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.06.99 Bulletin 99/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

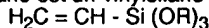
⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : RINUY SANTARELLI.

⑤4 COMPOSITIONS SILICO-ACRYLIQUES, PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATION POUR
L'OBTENTION DE REVETEMENTS DURCISSABLES THERMIQUEMENT OU PAR RAYONNEMENT.

⑤7 Compositions silico-acryliques, fluides, stables, poly-
mérisables thermiquement ou par rayonnement, par méca-
nisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants
volatils, contenant de la silice sous la forme de particules in-
dividualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100
nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes et que le
silane est un vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle,
et un monomère acrylique multifonctionnel qui est le dia-
crylate de tripropylène glycol, procédé de préparation et uti-
lisation des compositions pour l'élaboration de revêtements
protecteurs contre l'abrasion obtenus par polymérisation ra-
dicalaire par rayonnement ou thermiquement ou pour l'éla-
boration de vernis anti-rayures obtenus par polymérisation
radicalaire par rayonnement ou thermiquement.

FR 2 772 777 - A1



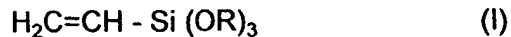
La présente invention concerne des compositions silico-acryliques, fluides, stables, polymérisables thermiquement ou par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, leur procédé de préparation et leur application pour
5 l'obtention de revêtements résistants à l'abrasion et aux rayures.

Les polymères organiques synthétiques et plus particulièrement les polymères organiques transparents à la lumière solaire tels que certaines résines (méth) acryliques ou téréphtaliques sont limités dans leur développement par leur faible résistance à l'abrasion et leur tendance à se
10 rayer. Afin d'obvier à ces inconvénients, il est souvent proposé de les protéger par un revêtement anti-rayure et anti-abrasion obtenu par photopolymérisation, en présence d'un photoarmateur, d'un film d'une composition, aqueuse ou non aqueuse, contenant des particules de silice, un ou plusieurs monomères acryliques polymérisables, et éventuellement,
15 un ou plusieurs silanes. Parmi ces dernières compositions, on peut citer entre autres, celles décrites dans les brevets USA- 4.348.462, 4.455.205, 4.478.876, 4.486.504, 4.491.508, 4.82.828, 5.260.350, 5.374.483.

Quoique les compositions décrites dans ces documents permettent d'obtenir des revêtements présentant tant sur le plan de la
20 protection contre l'abrasion et les rayures, que sur le plan de l'adhérence, de bonnes performances, on recherche encore actuellement des compositions présentant des qualités encore améliorées notamment en ce qui concerne les coûts, la fluidité et la stabilité. Or, la demanderesse a découvert des compositions fluides, stables, polymérisables thermiquement ou par
25 rayonnement, par mécanisme radicalaire, à forte concentration en silice, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, donnant après polymérisation un revêtement dur, adhésif et présentant une bonne résistance à l'abrasion et aux rayures.

La présente invention concerne donc des compositions silico-
30 acryliques fluides, stables, polymérisables thermiquement et par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en

solvants volatils, contenant de la silice, un silane et un monomère acrylique multifonctionnel, caractérisées par le fait que la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, que le silane est un
5 vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, et que le monomère acrylique multifonctionnel est le diacrylate de tripropylène glycol désigné TPGDA.

10 Dans le système de la présente invention le terme polymérisable sous rayonnement indique que le revêtement peut être durci sous rayonnement ultra-violet en présence d'un photoamorceur ou sous faisceaux d'électrons sans nécessité de photoamorceur, et le terme polymérisable thermiquement indique que le revêtement peut être durci par
15 traitement thermique en présence d'un catalyseur radicalaire.

L'invention a plus particulièrement pour objet des compositions telles que définies ci-dessus, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 60 % en poids de silice.

Parmi ces dernières compositions, l'invention a notamment
20 pour objet les compositions caractérisées en ce qu'elles contiennent préférentiellement de 25 à 35 % en poids de silice sous forme de particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, et présentant un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, préférentiellement entre 10 et 50 nm.

25 Parmi les compositions ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles caractérisées par le fait qu'elles contiennent, par m² de silice, de 0,01 millimole à 0,1 millimole de vinylsilane de formule (I).

Les compositions selon l'invention sont stables dans le temps ; elles ne présentent pas, dans des conditions optimales de stockage, un
30 dépôt de silice ou un relargage de leurs constituants.

Les compositions selon l'invention sont également fluides. Leur viscosité Brookfield, déterminée à 20°C avec un appareil Brookfield RVT à 780 tr/mn est inférieure à 200 mPa.s. Elles sont également quasiment exemptes d'eau et de solvants volatils. Elles contiennent pondéralement
5 moins de 1,5 % d'eau.

Les compositions selon l'invention sont miscibles avec les solvants organiques eux-mêmes miscibles avec le TPGDA. Elles peuvent évidemment être diluées avec du TPGDA, de manière à diminuer, si désiré, leur concentration en silice.

10 Selon l'invention, les compositions telles que définies ci-dessus peuvent être préparées par un procédé caractérisé en ce que l'on mélange, à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice acide contenant la quantité et le grade de silice désirés, la quantité de vinylsilane de formule (I) choisie, la quantité de TPGDA désirée et de l'alcool
15 isopropylique, désigné IPA, de façon à ce que la quantité de vinylsilane de formule (I) soit comprise entre 0,01 millimole et 0,1 millimole par m² de silice utilisée, puis que l'on soumet ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C, jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils pour obtenir une composition
20 selon l'invention.

Les particules de silice après élimination de l'eau et des solvants volatils perdent leur caractère hydrophile et peuvent être dispersées dans du TPGDA. La stabilité des compositions selon l'invention est surprenante et elle est particulièrement avantageuse pour leur utilisation.

25 Selon l'invention, le sol aqueux de silice acide est préparé extemporanément par traitement selon les techniques connues avec une résine échangeuse d'ions sous forme acide, d'un sol aqueux de silice commerciale, présentant un pH de 8 à 10.

Ces sols aqueux de silice sont disponibles dans le commerce,
30 ils sont notamment commercialisés par la demanderesse sous le nom de KLEBOSOL®.

Les sols aqueux de silice de départ contiennent jusqu'à 60 % en poids de silice, sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes et ils sont généralement stabilisés par une base. Le pH obtenu est
5 alors compris entre 8 et 10 . Il est connu que la plupart des sols de silice sont formés de particules sphériques individualisées de silice amorphe, non poreuse, l'intérieur des particules de silice consiste en de la silice anhydre de masse volumique $2,2 \text{ g/cm}^3$ (The Chemistry of Silica. R.K. Iler - Wiley Interscience 1979 p 7).

10 Dans l'hypothèse où les particules consistent en de la silice amorphe de masse volumique $2,2 \text{ g/cm}^3$ on sait qu'il existe une relation simple entre le diamètre (d) exprimé en nanomètres et la surface spécifique (S) exprimée en m^2 par gramme. Cette relation est :

$$15 \quad S = \frac{2720}{d}$$

(The Chemistry of Silica. R.K. Iler - Wiley Interscience 1979 p.465)

20 Selon l'invention, les vinylsilanes de formule (I), et le TPGDA sont des produits commerciaux.

Le TPGDA est notamment commercialisé par la Société CRAY VALLEY sous la marque SARTOMER ® 306, par la Société UCB/RADCURE sous le nom TPGDA ou par la Société AKROS sous la marque ACTILANE ® 424.

25 Le vinyltriméthoxysilane et le vinyltriéthoxysilane sont commercialisés par la Société HÜLS respectivement sous la marque commerciale Dynasilan VTMO et Dynasilan VTEU et par la Société WITCO respectivement sous la marque commerciale SILQUEST A-171 et SILQUEST A-151.

30 Les compositions selon l'invention présentent d'intéressantes propriétés en raison notamment de leur concentration élevée en silice, de leur fluidité et de leur stabilité. Elles peuvent être aisément déposées sur

différents types de support précédemment décrits, et durcies par mécanisme radicalaire thermiquement ou par rayonnement (uv ou faisceau d'électrons) conduisant à la formation d'un film mince ayant une bonne adhésion au support et une bonne résistance à l'abrasion et aux rayures, ce qui les rend
5 particulièrement utiles pour l'élaboration de revêtements protecteurs.

La limpidité des compositions résulte en premier lieu de la très faible différence d'indice de réfraction n entre l'indice de réfraction de la silice ($n = 1,46$) et celui du TPGDA ($n = 1,45$)

Les compositions selon l'invention possédant des particules de
10 silice de diamètre compris entre 10 et 50 nm, sont donc particulièrement intéressantes pour obtenir des vernis anti-rayures sur les plastiques transparents tels que les verres d'optique ou les matériaux plastiques transparents utilisables dans le bâtiment et sur d'autres substrats (matières plastiques non transparentes, verre, bois, métal).

15 Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans ces exemples, les dosages d'eau ont été effectués par la méthode de Karl Fischer et les taux de silice ont été déterminés par calcination à 1000°C d'un échantillon de poids connu.

20 EXEMPLE 1

On mélange sous agitation, à la température ambiante :

- 833 g d'un sol de silice acide, fraîchement préparé, contenant pondéralement 70 % d'eau, soit 583,1 g d'eau et 30 % de silice, soit
249,9 g de silice, sous forme de particules individualisées, d'un diamètre
25 moyen de 25 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un pH =2,
- 4182 g d'alcool isopropylique, soit 7,17 % en poids par rapport à l'eau du sol de silice aqueux,
- 442 g de diacrylate de tripropylène glycol soit 1,47 mole de TPGDA

- 109 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,0273 millimole de silane par m² de silice.

Le mélange réactionnel ainsi obtenu est soumis ensuite à une distillation sous une pression réduite d'environ 115 mbars en maintenant la température du bain extérieur à environ 42°C. Après environ 3 heures de distillation, on porte progressivement la température du bain extérieur à 46 ± 1°C et la pression à 20 mbars et l'on poursuit la distillation pendant 30 minutes, puis on casse la pression réduite et on refroidit le milieu réactionnel à la température ambiante.

On obtient ainsi une solution claire, limpide et stable dans le temps, contenant pondéralement 37 % de silice et 0,84 % d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 100 mPa.s., déterminée à 20°C, à la vitesse de 780 tr/mn.

15 EXEMPLE 2

On mélange sous agitation, à la température ambiante :

- 833 g d'un sol de silice acide, fraîchement préparé, contenant pondéralement, 70 % d'eau , soit 583,1 g d'eau et 30 % de silice sous forme de particules individualisées , soit 249,9 g de silice, d'un diamètre moyen de 25 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un pH = 2,
- 4182 g d'alcool isopropylique, soit 7,17 % en poids par rapport à l'eau du sol de silice aqueux,
- 442 g de diacrylate de tripropylène glycol, soit 1,47 mole de TPGDA
- 218 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,0546 millimole de silane par m² de silice.

Le mélange réactionnel ainsi obtenu est traité comme dans l'exemple 1.

On obtient ainsi une solution claire, limpide, transparente et stable dans le temps, contenant pondéralement 43 % de silice et 0,43 %

d'eau, et présentant une viscosité Brookfield de 90 mPa.s. déterminée à 20°C, à la vitesse de 780 tr/mn.

EXEMPLE 3

5 On mélange sous agitation, à température ambiante :

- 833 g d'un sol de silice acide, fraîchement préparé, contenant pondéralement, 70 % d'eau , soit 583,1 g d'eau et 30 % de silice sous forme de particules individualisées , soit 249,9 g de silice, d'un diamètre moyen de 12 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et
- 10 présentant un pH = 2,
- 4182 g d'alcool isopropylique, soit 7,17 % en poids par rapport à l'eau du sol de silice aqueux,
- 442 g de diacrylate de tripropylène glycol, soit 1,47 mole de TPGDA
- 218 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,0262 millimole de silane par m² de
- 15 silice.

Le mélange réactionnel ainsi obtenu est traité comme dans l'exemple 1.

On obtient ainsi une solution claire, limpide, transparente et stable dans le temps, contenant pondéralement 38 % de silice et 1,2 %

20 d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 90 mPa.s. déterminée à 20°C, à la vitesse de 780 tr/mn.

EXEMPLE 4

Exemple d'utilisation de formulations selon l'invention pour la

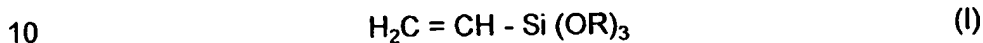
25 réalisation de revêtements résistants à l'abrasion et à la rayure.

- a) On prépare tout d'abord la formulation suivante par mélange à température ambiante de -
- 30 parties en poids d'organosol de silice de l'exemple 1
 - 70 parties en poids d'un oligomère polyéther acrylate modifié amine, par
 - 30 exemple l'oligomère CN 551 de Cray Valley.

- 3 parties en poids d'un mélange 1/1 en poids de 1-hydroxy-cyclohexyl-phénylcétone et de benzophénone, par exemple l'Irgacure 500 de Ciba Geigy.
- b) On dépose le mélange ainsi obtenu sur un support de verre à raison
5 d'environ 50 g/m^2 . Le support de verre ainsi revêtu est placé sur un convoyeur qui se déplace à une vitesse de 25 mètres par minute, le revêtement étant irradié par un rayonnement ultra-violet provenant d'une lampe Fusion-Systems d'une puissance de 120 W/cm.
- c) La résistance à l'abrasion du revêtement ainsi durci a été évaluée par le
10 test d'abrasion Taber avec deux meules abrasives CS 17 et un poids appliqué sur chacune d'elles de 1000 g. Après 1000 cycles on obtient ainsi une perte de poids de 7 mg.
Avec la même formulation sans organosol de silice de l'exemple 1, dans les mêmes conditions opératoires, on obtient une perte de poids de
15 30 mg.
On constate donc une très nette amélioration de la résistance à l'abrasion.
- d) Avec le test qualitatif à la paille de fer, on observe une très bonne
amélioration de la résistance à la rayure du revêtement contenant
20 l'organosol de l'exemple 1 par rapport au revêtement sans organosol.

REVENDICATIONS

1. Compositions silico-acryliques, fluides, stables, polymérisables thermiquement ou par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, contenant de la silice, un silane et un monomère acrylique multifonctionnel, caractérisées par le fait que la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes et que le silane est un vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, et que le monomère acrylique multifonctionnel est le diacrylate de tripropylène glycol, désigné TPGDA.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 60 % en poids de silice.

3. Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 25 à 35 % en poids de silice.

4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent de la silice sous forme de particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, ayant un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées par le fait que la quantité de vinylsilane de formule I est comprise entre 0,01 millimole et 0,1 millimole par m² de silice utilisée.

6. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on mélange, à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice acide contenant la quantité et le grade de silice désirés, la quantité de vinylsilane de formule (I) choisie, la quantité de diacrylate de tripropylène glycol désiré, et de l'alcool isopropylique, puis que l'on soumet ce mélange à une distillation sous pression

réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils.

7. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour l'élaboration de revêtements protecteurs contre l'abrasion obtenus par polymérisation radicalaire par rayonnement ou thermiquement.

8. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour l'élaboration de vernis anti-rayures obtenus par polymérisation radicalaire par rayonnement ou thermiquement.

2772777

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552190
FR 9716321

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP 0 317 858 A (HOECHST CELANESE CORP) 31 mai 1989 * page 5, ligne 38 - page 6, ligne 7 * * exemples 1,8 * * revendications 1,3,5 * ---	1-8
Y	US 5 232 964 A (EVANS CHANA W ET AL) 3 août 1993 * colonne 2, ligne 58 * * colonne 6, ligne 1 - ligne 2 * * colonne 6, ligne 57 - colonne 7, ligne 21 * * revendication 3 * ---	1-8
A	EP 0 565 403 A (HOECHST FRANCE) 13 octobre 1993 * colonne 2, ligne 38 - colonne 3, ligne 1 * * exemples 1,2 * * revendications 1,4 * ---	1,2,4, 6-8
A	EP 0 607 710 A (HOECHST FRANCE) 27 juillet 1994 * colonne 1, ligne 54 - colonne 2, ligne 14 * * revendications 1,4,6 * -----	1,2,4, 6-8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (InLCL.6)
		C08F C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
31 juillet 1998		Bettels, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 C3.82 (P44.13)